

Année 1965

N° d'ordre : 129

THÈSE

présentée

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

LE DIPLOME DE DOCTEUR DE SPÉCIALITÉ (3^e CYCLE)
DE CHIMIE (CHIMIE STRUCTURALE)

PAR

Pierre MONNOT

Licencié ès sciences physiques

Quelques propriétés thermochimiques de l'acide phosphoreux

Soutenue le 23 Janvier 1965, devant la Commission d'Examen

MM. R. A. PÂRIS . . .	Président
J.-C. MERLIN ..	} Membres du Jury
R. BERGEON ..	

LYON

Imprimerie BOSC Frères
42, quai Gailleton, 42

1965

THÈSE

présentée

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

LE DIPLOME DE DOCTEUR DE SPÉCIALITÉ (3^e CYCLE)
DE CHIMIE (CHIMIE STRUCTURALE)

PAR

Pierre MONNOT

Licencié ès sciences physiques

Quelques propriétés thermochimiques de l'acide phosphoreux

Soutenue le 23 Janvier 1965, devant la Commission d'Examen

MM. R. A. PÂRIS . . .	Président
J.-C. MERLIN ..	} Membres du Jury
R. BERGEON ..	

LYON

Imprimerie BOSC Frères
42, quai Gailleton, 42

1965





Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553409_0040

UNIVERSITE DE LYON.
FACULTE DES SCIENCES.

Doyens honoraires.

MM. LONGCHAMBON, DOUIN, MOUSSA, GAUTHIER Henri.

Professeurs honoraires.

MM. LOCQUIN, de LARAMBERGUE, SOLLAUD, MENTZER, MOUSSA,
JAFFARD, DOUIN, Henri EYRAUD, DEJARDIN, VIRET.

Doyen.

M. BRACONNIER.

Assesseurs.

MM. MESNARD, BOLDIN.

Professeurs.

MM. LONGCHAMBON	Minéralogie
PRETTRE	Chimie industrielle
COURTY	Chimie-Physique
KUHNER	Botanique
MALECOT	Mécanique rationnelle et appliquée
PÂRIS	Chimie minérale
AUMERAS	Chimie
COLONGE	Chimie organique
JANIN	Physique générale
FLANDRIN	Géologie appliquée
BERNARD	Physique industrielle
DUFAY Jean	Astronomie
NIGON	Zoologie expérimentale
GAUTHIER Henri	Géologie générale
WAUTIER	Zoologie
CHOPIN	Chimie biologique
CUEILLERON	Chimie
BRACONNIER	Calcul différentiel et intégral
EYRAUD Charles	Chimie-physique appliquée
SARAZIN	Physique nucléaire
BOLDIN	Microbiologie et Mycologie
PERES	Physiologie
MESNARD	Electronique
GRANDMONTAGNE	Physique
BOUTILIER	Minéralogie
LAFOUCRIERE	Physique nucléaire théorique
DREUX	Chimie organique
TEICHNER	Chimie industrielle
PAVANS de CECCATTY	Zoologie
MERLIN	Chimie analytique
DUFAY Maurice	Physique de l'Atmosphère
LUBET	Physiologie
PHILBERT	Physique nucléaire

MM. COHEN-ADAD	Chimie
DAVID Louis	Géologie générale
CHANEL	Psychophysiologie
MAURY	Méthodes mathématiques de la Physique
DEPRAZ	Physique nucléaire
GAUTHIER Jean	Chimie
GAUME	Physique expérimentale

Professeurs sans chaire.

MM. FERON	Mathématiques
LAFORGUE	Physique
LEGAY	Zoologie expérimentale S. P. C. N.
UZAN	Physique S. P. C. N.
CHENEVOY	Géologie appliquée
GINET	Zoologie
ASCH	Physique
MICHEL Pierre	Minéralogie
DUCET	Biologie végétale
Mlle MAITROT	Physique
MM. GEVIN	Géologie générale
PCNASSE	Mathématiques
d'INCAN	Physique
LEFEBVRE	Mathématiques
PERNET	Mathématiques
CHERY	Physique
BERGEON	Physique C. S. U.
Mlle GAUTHERON	Chimie biologique

Maîtres de Conférences.

Mme ERICSON	Physique générale
MM. MARTEL	Mécanique
MATHIEU	Mécanique des fluides
ERBEIA	Physique
DESCOTES	Chimie organique
PICARD Philippe	Mathématiques
LEMOIGNE	Botanique
DEMARCO	Géologie générale
MICHEL Georges	Biochimie
LEBRETON	Biologie végétale
DAVID Jean	Biologie animale
TOUSSET	Chimie propédeutique
FEUVRAIS	Physique Electricité
PICARD Claude	Mathématiques
SCHMITT	Physique M. P. C.
LAURENT	Chimie organique
ROT	Mathématiques
BETHOUX	Mathématiques
Mlle CALAIS	Mathématiques
M. GUSAKOW	Physique

Maître de Conférences adjoint.

M. PIERRON

Chimie

Conseiller Administratif.

M. BURNET

Secrétaire Principal Honoraire.

M. ROUX.

I N T R O D U C T I O N .

De récents travaux effectués au Laboratoire de Chimie Minérale et Analytique de la Faculté des Sciences de LYON (1)(2) ont montré comment, à partir de mesures cryoscopiques de haute précision, on pouvait déterminer la pureté et la température de fusion des composés organiques. Il était donc normal d'appliquer ces méthodes à des problèmes autres que ceux cités ci-dessus, et plus particulièrement à l'étude thermodynamique de certains systèmes binaires à partir de leur diagramme de phase. En effet, les diagrammes de fusion des systèmes binaires permettent de déterminer les valeurs de grandeurs thermodynamiques fondamentales (chaleur latente de fusion, enthalpie de mélange). Mais ce but ne peut être atteint que si la mesure des températures est suffisamment précise.

Ces techniques cryoscopiques, surtout appliquées aux composés organiques (composés ayant des températures de fusion relativement basses), pouvaient tout aussi bien s'appliquer aux composés minéraux à conditions que ceux-ci aient des points de fusion se situant dans leur domaine d'application (-150°C à $+150^{\circ}\text{C}$).

Parmi les composés minéraux à bas points de fusion se trouvent en particulier les acides, corps particulièrement intéressants en ce qui concerne l'étude cryoscopique et thermodynamique des systèmes binaires eau-acide.

Si les diagrammes eau-acide de la plupart des acides classiques sont généralement connus, il n'en est pas de même en ce qui concerne les acides du phosphore, acides dont les constantes physiques sont assez mal connues.

Un autre travail effectué dans ce même Laboratoire (3) avait permis de déterminer avec précision la température de fusion de l'acide hypophosphoreux par extrapolation de la branche extrême de son diagramme de cristallisation avec l'eau. Nous avons donc pensé qu'avec les techniques dont nous disposions, nous pourrions réaliser le même travail sur l'acide phosphoreux, et peut-être même en déterminer directement la température de fusion (température pour laquelle nous avons trouvé dans des publications antérieures les valeurs de $70,1^{\circ}\text{C}$ (4) et $73,3^{\circ}\text{C}$ (5)) sans passer par l'intermédiaire de l'extrapolation d'une branche du diagramme de cristallisation.

Dans un premier chapitre, nous étudierons brièvement les techniques expérimentales utilisées : techniques cryoscopiques puis techniques calorimétriques.

Les emplois des techniques cryoscopiques constitueront les deuxième et troisième chapitres. Tout d'abord, nous verrons la préparation, puis la détermination de la température de fusion de l'acide phosphoreux, ensuite, nous étudierons le diagramme de cristallisation du système eau-acide phosphoreux.

Dans un quatrième chapitre, nous verrons l'application de ce diagramme au calcul des chaleurs de fusion et de mélange, enfin les vérifications expérimentales de ces résultats constitueront le cinquième chapitre.

Ce travail a été effectué sous la direction de Monsieur le Professeur J. C. MERLIN. Nous sommes heureux de lui exprimer ici notre reconnaissance pour les conseils qu'il n'a cessé de nous prodiguer et pour l'intérêt constant qu'il a porté à ce travail.

Nous remercions également Monsieur le Professeur R. A. PÂRIS qui nous a accueilli dans son Laboratoire et qui a bien voulu présider notre Jury d'examen.

Que Monsieur le Professeur BERGEON, qui a bien voulu examiner notre Mémoire, trouve ici l'expression de notre gratitude.

Enfin, nous ne saurions omettre de remercier également Paul CLECHET qui, après avoir mis au point les techniques que nous avons utilisées, a bien voulu nous initier à leur emploi.

CHAPITRE I.

TECHNIQUES EXPERIMENTALES.

I - TECHNIQUES CRYOSCOPIQUES.

Pour ce travail, nous avons utilisé l'appareillage existant au Laboratoire, celui-ci ayant été décrit en détail dans des publications antérieures (1)(2), nous nous contenterons donc de le rappeler brièvement, en insistant sur le montage expérimental.

I. 1. - Technique de Skau (1)(6)(7)(8).

La détermination de la pureté d'un échantillon par cette méthode repose sur un mode d'analyse des courbes de fusion obtenues. Avant de décrire le montage expérimental, nous résumerons tout d'abord brièvement ce mode d'analyse préconisé par MATHIEU(8).

I. 1.1. - Analyse des courbes de fusion.

Soient : x_2 : le titre molaire des impuretés de l'échantillon étudié.
 $A = \frac{\Delta H_{Fo}}{RT_{Fo}^2}$ la constante cryoscopique du corps pur.
 T_{Fo} : la température de fusion du produit pur à 100 %.
 T_F : la température de fusion de l'échantillon.

Si l'on suppose que la solution est idéale et que l'impureté ne forme aucune solution solide, on peut écrire :

$$(1) \quad x_2 = A (T_{Fo} - T_r)$$

T_r étant la température d'équilibre du mélange pour une proportion r de cristaux (r étant exprimée en fractions molaires), on a aussi :

$$(2) \quad x_2 = A (T_{fo} - T_f) = A (T_{fo} - T_r) (1 - r)$$

Par conséquent, si l'on connaît deux points (T_r, r) de la courbe de fusion, on pourra calculer l'abaissement cryoscopique de l'échantillon, et connaissant A , on pourra calculer x_2 . On a :

$$(3) \quad \frac{x_2}{A} = (T_1 - T_2) \frac{1}{b_2 - b_1} \quad \text{avec} \quad b_i = \frac{1}{1 - r_i}$$

Il ne reste plus qu'à évaluer la proportion $(1 - r_i)$ du produit fondu. Nous utiliserons pour cela la courbe différentielle $(\theta - T) = f(z)$ avec :

θ = Température de l'enceinte.

T = Température de l'échantillon.

z = temps.

On peut en effet admettre que l'aire de cette courbe entre les instants z_o , début de la fusion et z_f , fin de la fusion est proportionnelle à la chaleur absorbée par la fusion de l'échantillon.

On a donc :

$$(4) \quad (1 - r_i) = \frac{\text{Aire } (z_o - z_i)}{\text{Aire } (z_o - z_f)}$$

La pureté de l'échantillon est en moles % :

$$(5) \quad P = 100 \left[1 - A (T_1 - T_2) \frac{1}{b_2 - b_1} \right]$$

Pratiquement, nous opérerons comme il est indiqué figure 1. Trois points G, H, et I étant choisis sur la partie linéaire du palier de fusion, nous calculerons, pour chacun de ces points, la fraction $(1-r)$ de produit fondu à la température d'équilibre T_r . Il ne restera plus qu'à porter ces valeurs dans l'équation (5). Nous obtiendrons ainsi trois valeurs pour la pureté de l'échantillon. Nous prendrons donc comme valeur, la moyenne de ces trois nombres.

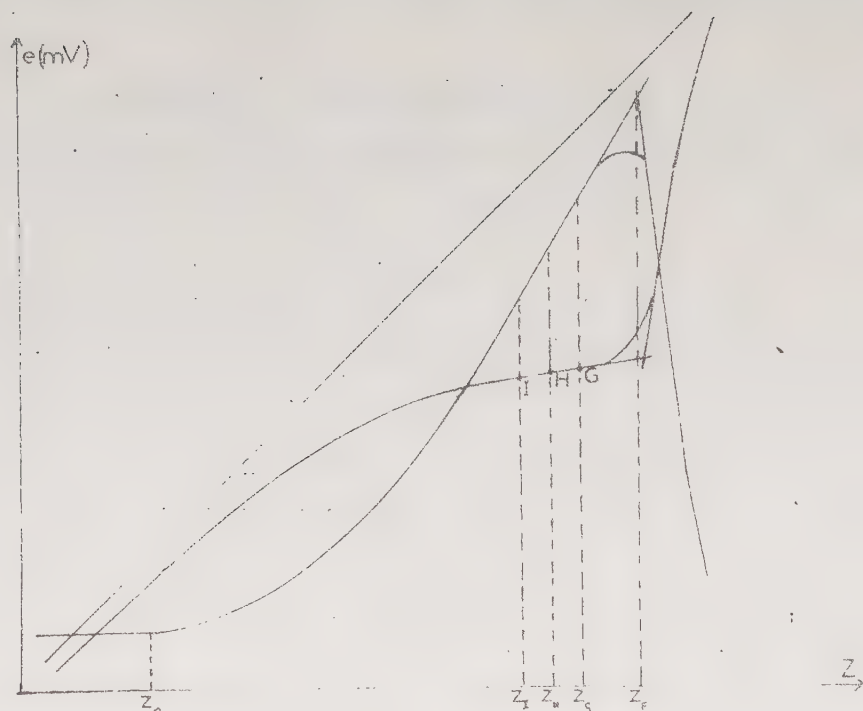


Figure I.

I. 1. 2. - Appareillage utilisé. (Fig. 2).

L'échantillon à étudier est placé dans une ampoule de verre à paroi très mince, identique à celle représentée sur la figure 2. L'ampoule est suspendue au centre d'un cylindre de laiton sur lequel est bobinée extérieurement une résistance chauffante. Deux thermocouples, dont l'un est placé dans le canal central de l'ampoule, l'autre dans un tunnel creusé dans le cylindre de laiton permettent de mesurer alternativement la température de l'échantillon et la température de l'enceinte. L'ensemble est placé dans un tube de protection en verre "Pyrex", le tout plongé dans un vase "Dewar" contenant un mélange réfrigérant approprié.

La montée linéaire de température est obtenue en alimentant la résistance chauffante à l'aide d'un autotransformateur variable. Le moteur utilisé est un moteur S. A. P. M. I., la vitesse de rotation est de : 1 tour en 24 h, 1 tour en 18 h, 1 tour en 6 h, suivant la vitesse de réchauffement désirée.

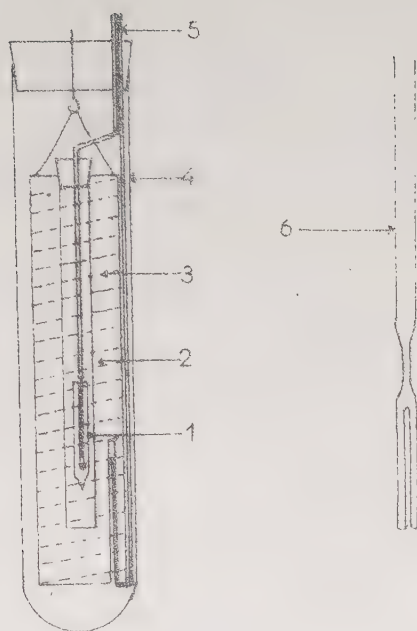


Figure 2.

- 1 - Ampoule porte-échantillon
- 2 - Cylindre de laiton
- 3 - résistance chauffante
- 4 - Tube de protection
- 5 - Thermocouples
- 6 - Schéma de l'ampoule.

Les thermocouples utilisés sont des thermocouples Cuivre-Constantan, préalablement étalonnés par comparaison au thermomètre à résistance de platine. Leur coefficient de température est d'environ $30\mu\text{V}$ par degré à 0°C pour un thermocouple à une seule soudure.

Les forces électromotrices des thermopiles sont mesurées à l'aide du potentiomètre MECI SK M 75, couplé à un galvanomètre Leeds et Northrup - type H. S.

L'ensemble permet une lecture des températures au $1/100^\circ\text{C}$, $1/1000^\circ\text{C}$ avec deux thermocouples montés en série.

I. 2. - Technique de ROSSINI. (1)(9)(10)(11)(12) (Fig. 3)

L'échantillon (50 ml) est placé dans un récipient à double paroi argentée intérieurement. Ce vase comporte une tubulure latérale avec rodage sphérique pour le branchement sur circuit de vide. Un vide variable peut ainsi être fait entre la paroi, ce qui permet de contrôler la vitesse de refroidissement ; ce vide est contrôlé avec une jauge de Pirani. L'appareil est protégé par une boîte cylindrique en laiton, le tout plonge dans un Dewar contenant un mélange réfrigérant approprié.

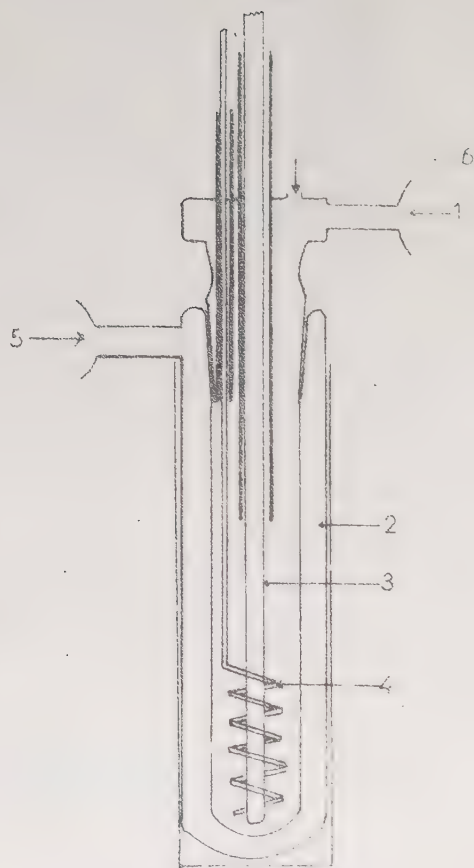


Figure 3.

- 1 - Arrivée d'azote
- 2 - Récipient à double paroi
- 3 - Thermomètre
- 4 - Agitateur
- 5 - Ouverture pour le vide
- 6 - Ouverture pour l'ensemencement.

L'appareil est en outre muni d'un couvercle sur rodage comprenant :

- un tube-guide pour le thermomètre,
- un tube-guide pour l'agitateur,
- une ouverture pour l'ensemencement,
- une tubulure latérale pour l'arrivée d'azote sec.

L'agitateur est un agitateur hélicoïdal à double pas contrarié. Il est animé d'un mouvement de va et vient à l'aide d'un moteur S. A. P. M. I. dont la vitesse de rotation est de 80 ou 100 tours-minute.

Le thermomètre est un thermomètre à résistance de platine. C'est un thermomètre à 4 fils, Leeds et Northrup. Sa résistance est mesurée grâce à un pont de Mueller fabriqué également par Leeds et Northrup couplé au galvanomètre précédemment cité. L'ensemble permet la mesure de la résistance du thermomètre avec une précision de 1/10.000 ohm soit 1/1000 de degré.

II - TECHNIQUES CALORIMETRIQUES.

II. 1. - Principe.

II. 1.1. - Mesures des chaleurs spécifiques.

Les chaleurs spécifiques des solutions seront déterminées en mesurant l'élévation de température de la solution lorsqu'on lui fournit une certaine énergie électrique à l'aide d'une résistance calorimétrique.

Soient : V : le potentiel aux bornes de la résistance,
 I : l'intensité du courant électrique,
 t : le temps de passage du courant,
 M : le poids de solution,
 μ : la valeur en eau du calorimètre,
 ΔT : l'élévation de température.

La chaleur spécifique de la solution sera donnée par :

$$C_p = \frac{V I t - \mu \Delta T}{M \Delta T}$$

NOTE : La valeur en eau du calorimètre est mesurée de la même manière en fournissant une énergie électrique à une quantité donnée d'eau M'. On a :

$$\mu = \frac{V I t - M' \Delta T}{\Delta T}$$

II. 1.2. - Mesure des chaleurs de mélange.

Celles-ci seront mesurées en passant par l'intermédiaire des chaleurs différentielles de dissolution h_1 et de dilution h_2 . Pour un mélange de composition (x_1, x_2) la chaleur de mélange sera :

$$\Delta H_M = x_1 h_1 + x_2 h_2$$

La chaleur différentielle de dissolution h_1 sera déterminée en mesurant la quantité de chaleur dégagée ou absorbée lors de l'addition de dn_1 moles d'acide phosphoreux à une solution de composition $(x_1 \text{ et } x_2)$. Si dQ_1 est la quantité de chaleur dégagée, on a :

$$dQ_1 = h_1 dn_1$$

De même, la chaleur différentielle de dilution sera mesurée par la quantité de chaleur dégagée par l'addition de dn_2 moles d'eau à la solution. On aura :

$$dQ_2 = h_2 dn_2$$

II. 2. - Appareillage.

Pour la construction de notre appareil, nous nous sommes inspiré très largement de celui décrit par F. DANIELS (13).

II. 2.1. - Description du calorimètre (Fig. 4).

Le calorimètre est constitué par un vase Dewar, d'une contenance de 700 ml, placé dans un autre Dewar de 15 litres, l'intervalle entre les deux étant garni de polystyrène expansé, ceci afin d'augmenter au maximum l'isolement thermique du calorimètre.

Le calorimètre est muni d'un couvercle en duralumin comportant :

- un tube-guide pour l'agitateur,
- un tube-guide pour le thermomètre,
- un passage pour la résistance chauffante,
- une ouverture permettant d'ajouter acide ou eau à la solution.

L'agitateur est constitué par une plaque de verre "Pyrex", de forme hélicoïdale.

La résistance chauffante est une résistance de manganin d'environ 1 ohm. C'est une résistance bobinée en spirale et protégée par un tube de verre "Pyrex". La longueur du bobinage a été calculée de façon à ce que la résistance soit complètement immergée lorsque le calorimètre contient 300 ml de solution. Les deux extrémités de la résistance sont soudées à un fil de cuivre de gros diamètre afin d'éviter toute perte par effet Joule.

Nous avons préféré ce montage à celui décrit par Daniels, constitué par un fil de manganin enroulé sur un cylindre d'aluminium oxydé anodiquement. Si ce système présentait l'avantage de permettre une très bonne dissipation de l'énergie électrique (ce cylindre d'aluminium était en effet placé au centre du

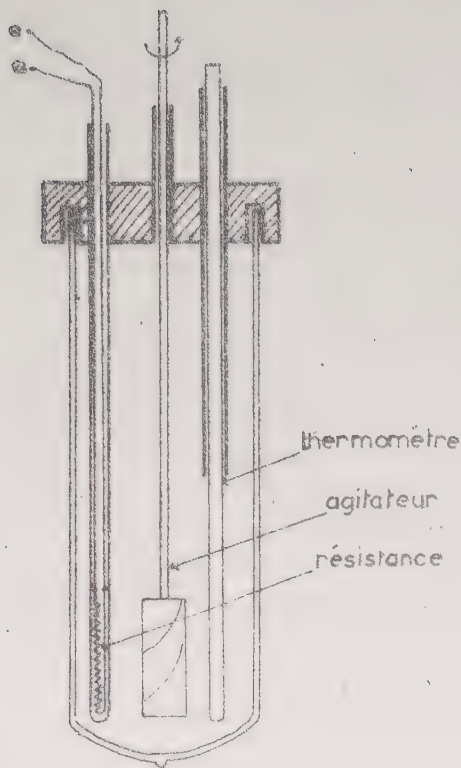


Figure 4.

calorimètre) il avait l'inconvénient de présenter une assez grande inertie. De plus, étant donné la nature corrosive des solutions employées, nous avons préféré bannir toute pièce métallique de l'intérieur du calorimètre.

II. 2.2. - Mesure des températures.

Les mesures sont effectuées au thermomètre à résistance de platine relié au pont de Mueller déjà décrit. Cependant, la rapidité des variations de température nous a incité à essayer de les enregistrer sans pour autant diminuer la précision des mesures. Nous avons alors enregistré le déséquilibre du pont, celui-ci étant préalablement équilibré à la température initiale de la solution. Le courant de déséquilibre du pont est envoyé dans un galvanomètre couplé à un suiveur de spot qui enregistre la variation de température. Un étalonnage préalable est nécessaire pour avoir la correspondance entre la variation de résistance et la déviation du suiveur de spot.

Le galvanomètre utilisé est un galvanomètre SEFRAM - Type T S 2 D, de période $2,6 \Delta$, de résistance intérieure critique 150 ohms et ayant une sensibilité de $1,5 \cdot 10^{-9}$ A/mm. Le suiveur de spot est un photodyne SEFRAM - Type P H. D 8.

Le montage ainsi réalisé permet une déviation d'environ 1 mm pour 1/10.000 ohm.

II. 2.3. - Mesure de l'énergie électrique apportée au calorimètre.

Le circuit d'alimentation de la résistance chauffante (Fig. 5) est monté comme tout circuit classique d'alimentation continue.

Il comprend tout d'abord une batterie d'accumulateurs et un rhéostat pour maintenir le courant constant durant toute la mesure. Afin d'éviter la présence dans le circuit d'appareils de mesure tels qu'ampèremètre et voltmètre qui consomment du courant, nous avons mesuré intensité et potentiel à l'aide d'un montage potentiométrique. L'intensité du courant dans le circuit est déterminé par la mesure du potentiel aux bornes d'une résistance connue R placée en série avec R_c . Le temps de passage du courant électrique est mesuré à l'aide d'un chronomètre électronique intercalé dans le circuit et dont le déclenchement est couplé avec la fermeture et l'ouverture du circuit.

Pour que l'intensité du courant soit stable pendant toute la durée de la mesure, les accumulateurs sont d'abord branchés sur une résistance R_f de valeur aussi identique que possible à celle de R_c ; après quelques instants, un interrupteur à plot mort permet de mettre la tension sur R_c .

La résistance R est une résistance de manganin analogue à R_c . Sa valeur a été mesurée au pont de Mueller; elle est de 1,7037 ohm à 25°C. Elle est placée dans un récipient thermostaté à 25°C afin d'éviter toute variation.

Les mesures de potentiel sont effectuées à l'aide d'un potentiomètre A.O.I.P. du Type P-12. Ce potentiomètre à double entrée permet

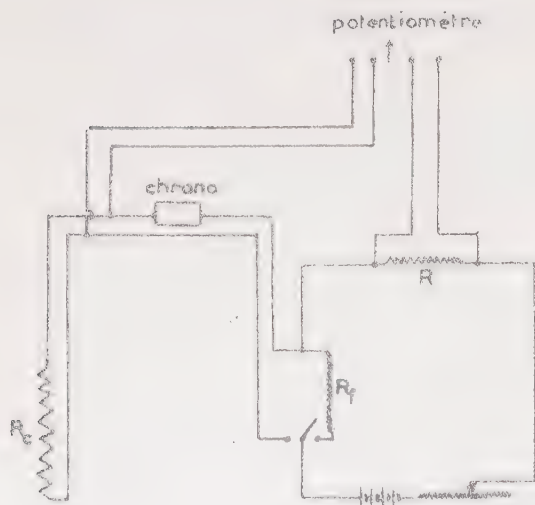


Figure 5.

de mesurer alternativement V_R et V_{Rc} . Il est couplé à un galvanomètre A.O.I.P. - type G 233.A. L'ensemble permet une lecture au 1/10 de mV.

Les mesures sont effectuées avec des tension de :

$$V_{Rc} \simeq 0,99 \text{ volt}$$

$$V_R \simeq 1,9 \text{ volt. Soit : } I \simeq 1,1 \text{ A.}$$

Les différents appareillages utilisés ont été vérifiés sur des produits connus, ce qui nous a permis de constater que les résultats ainsi obtenus étaient très bons.

CHAPITRE II .

DETERMINATION DE LA TEMPERATURE
DE FUSION DE L'ACIDE PHOSPHOREUX.

Nous avons signalé que les données concernant la température de fusion de l'acide phosphoreux étaient très discordantes. Ceci pouvait laisser prévoir un point de fusion nettement supérieur à celui admis jusqu'à présent, les auteurs ayant travaillé soit sur de l'acide possédant encore une forte teneur en eau, soit avec des méthodes de mesures trop peu précises. Nous nous sommes tout d'abord attaché à obtenir des échantillons d'acide les plus purs possibles et ne contenant qu'une très faible quantité d'eau. Puis, disposant de tels échantillons, nous avons essayé de déterminer avec précision la température de fusion de l'acide phosphoreux anhydre.

I - PREPARATION DE L'ACIDE PHOSPHOREUX.

L'acide phosphoreux a été principalement préparé par la méthode de GROSSHEINTZ (14), c'est-à-dire par hydrolyse du trichlorure de phosphore suivant la réaction :



Pour cela, on faisait réagir des quantités stœchiométriques de PCl_3 et d'eau en opérant de la manière suivante : le trichlorure préalablement distillé est placé dans un ballon de 500 ml, maintenu à une température de 60°C , les vapeurs de PCl_3 sont entraînées par un courant d'air sec dans deux flacons laveurs contenant l'eau maintenue à 0°C . Le premier flacon laveur contient la quantité stœchiométrique d'eau nécessaire à l'hydrolyse, le second recueille le trichlorure n'ayant pas réagi et pourra être utilisé à la place du premier flacon lors d'une préparation ultérieure.

Au bout de deux à trois heures, le contenu du premier flacon donne une bouillie épaisse de cristaux d'acide phosphoreux. Ces cristaux sont essorés sur un verre fritté, lavés avec de faibles quantités d'eau à 0°C , puis séchés sur baryte anhydre afin d'éliminer complètement l'acide chlorhydrique. Par la suite, nous inspirant du diagramme de cristallisation eau-acide phosphoreux, nous avons augmenté le rendement en cristallisant des solutions de H_3PO_3 à une température de -40°C (glace carbonique) et en filtrant très rapidement afin de séparer l'eutectique encore liquide des cristaux d'acide phosphoreux.

Les difficultés rencontrées pour éliminer complètement l'acide chlorhydrique par séchage sur la baryte anhydre nous ont conduit à essayer un autre mode de purification que VOIGT et GALLAIS (15) avaient suggéré afin de pallier cet inconvénient présenté par la méthode de GROSSSHEINTZ. La préparation consiste toujours à hydrolyser PCl_3 , mais cette fois en milieu tétrachlorure de carbone, le trichlorure étant soluble dans CCl_4 alors que l'eau et l'acide phosphoreux ne le sont pas. Un ballon à trois tubulures, maintenu à 0°C contient le mélange PCl_3 - CCl_4 . Une quantité stœchiométrique d'eau est ajoutée goutte à goutte à l'acide à l'aide d'une boule à brome; une agitation mécanique permet un brassage efficace du milieu réactionnel. Le ballon est muni d'un réfrigérant ascendant relié à un absorbeur rempli de potasse caustique afin d'absorber le gaz qui se dégage. Une fois l'eau entièrement ajoutée, le contenu du ballon se sépare, après repos, en deux zones; l'une est constituée par le tétrachlorure, l'autre par une solution aqueuse d'acide phosphoreux. Les deux zones sont séparées par décantation, la solution aqueuse est alors lavée plusieurs fois au tétrachlorure.

Une deuxième opération est nécessaire pour cristalliser l'acide phosphoreux. La solution aqueuse est placée dans un ballon maintenu à 60°C , relié à une trompe à eau par l'intermédiaire d'un second ballon rempli de soude en pastilles. Au bout d'environ 24 heures l'acide cristallise, il est alors exempt d'acide chlorhydrique (plus de précipité au nitrate d'argent en milieu HNO_3), l'acide est ensuite desséché et conservé sous vide phosphorique.

Si ce mode de préparation a l'avantage de conduire à un acide exempt d' HCl , il nous a souvent conduit à des solutions trop diluées donc difficiles à concentrer. Nous avons donc préféré préparer l'acide phosphoreux par la méthode de Grosssheintz, le remettre en solution de façon à avoir une solution presque saturée à 60°C , puis le reconcentrer comme il est indiqué ci-dessus.

II - DETERMINATION DE LA PURETE DE L'ACIDE OBTENU.

II. 1. Technique utilisée.

Le degré de pureté des échantillons d'acide a été déterminé par

la technique de Skau, que nous avons jugé préférable à celle de Rossini. En effet, l'acide phosphoreux étant fortement hygroscopique, il était avantageux d'opérer avec des ampoules scellées sous vide afin d'éviter toute hydratation pendant la mesure. D'autre part les essais effectués avec la technique de Rossini, s'ils conduisaient à des températures de fusion identiques à celles obtenues par la technique de Skau pour les mêmes échantillons, ne nous ont jamais donné de courbes exploitables, car nous n'avons jamais pu obtenir un équilibre thermodynamique véritable durant la cristallisation de l'acide.

II. 2. - Préparation des échantillons.

Les premiers essais conduits sur des échantillons d'acide tel que nous l'avons obtenu après séchage prolongé sur anhydride phosphorique nous ont donné des courbes de fusion ne présentant aucun palier net et inexploitables pour des calculs de pureté. Cependant, nous avons toujours obtenu des échantillons ayant un point de fusion supérieur à 70°C. Devant l'impossibilité de déshydrater complètement l'acide phosphoreux par séchage sur P_2O_5 , nous avons essayé de le purifier directement dans l'ampoule de mesure. Pour cela, l'ampoule, une fois remplie, était placée dans un bain-marie à 60°C et reliée à une pompe à palettes par l'intermédiaire d'un piège à neige carbonique, l'ensemble était maintenu sous vide poussé durant environ douze heures, puis l'ampoule était scellée sans que l'acide soit remis en contact avec l'air.

II. 3. - Résultats expérimentaux.

Nous avons pu ainsi améliorer de façon très sensible la pureté de l'acide phosphoreux. Après séchage sous vide pendant douze heures, tous les échantillons d'acide avaient une température de fusion voisine de 73°C pour une pureté d'environ 98 moles %.

Ces résultats pouvaient faire penser que l'augmentation de la durée de déshydratation pourrait conduire à l'obtention d'échantillons d'acide phosphoreux de pureté voisine de 100 %. Cependant il nous est apparu que nous avions atteint là, la pureté maximale qu'il était possible d'obtenir par cette méthode. En effet, si pour une durée de déshydratation inférieure à douze heures nous obtenions systématiquement un acide plus impur, pour des durées de déshydratation supérieures à douze heures, nous

n'avons jamais pu obtenir d'échantillons d'acide dont la pureté soit supérieure à 98 %. Au contraire, nous avons observé, lorsque la déshydratation dépassait 24 heures, un abaissement du taux de pureté de l'acide, ceci pouvant être dû à un début de décomposition de celui-ci, l'acide phosphoreux de la partie supérieure de l'ampoule prenant une teinte légèrement bleutée. Nous avons alors été conduit à essayer un autre mode de purification.

III - PURIFICATION DE L'ACIDE PHOSPHOREUX PAR FUSION DE ZONES.

III. 1. - Description de l'appareil de fusion de zones.

L'appareil dont nous disposions était celui fabriqué par la D. A. M. Il présente la particularité de ne pas comporter qu'un seul four annulaire devant lequel le tube porte-échantillon se déplace complètement. Il comprend en effet 13 fours et 14 zones de refroidissement constituées par un enroulement dans lequel circule un liquide réfrigérant approprié. Le tube porte-échantillon est animé d'un mouvement ascendant dans l'espace annulaire constitué par les spires de refroidissement et les fours. Son déplacement est égal à la distance séparant deux fours, chaque zone fondue est alors reprise par la supérieure. Un déclenchement automatique ramène l'échantillon à sa position de départ après chaque déplacement, 13 passages correspondent à une montée complète du tube.

Le porte-échantillon est constitué par un tube de verre "Pyrex" dont la longueur est égale à la partie utile de l'appareil.

La température des fours est réglée à l'aide d'un alternostat gradué de zéro à 100. Il convient de régler la température de façon à ne pas avoir des zones fondues trop larges (environ 1,5 cm).

La vitesse d'ascension du tube est réglée par l'intermédiaire d'un doseur cyclique gradué en pourcentage de 30 secondes, la graduation 100 correspond à un fonctionnement permanent du moteur, soit un passage en trente minutes. Le nombre des passages est inscrit sur un compteur totalisateur.

III. 2. - Purification de l'acide phosphoreux.

Nous avons utilisé des tubes scellés sous vide ; ils étaient muni d'un étranglement à leur partie supérieure afin de faciliter l'opération.

La vitesse de montée du tube a été choisie en fonction de deux facteurs déterminants :

a) Il était d'abord nécessaire que le déplacement soit suffisamment lent pour avoir des zones fondues bien dessinées. L'acide phosphoreux cristallise très lentement, il ne fallait pas que la zone fondue pénétre trop dans la partie froide.

b) Il ne fallait pas non plus soumettre l'acide phosphoreux à un chauffage prolongé au-dessus de sa température de fusion afin d'éviter tout risque de décomposition.

Ces deux raisons impératives nous ont conduit à adopter la vitesse d'un passage en 135 minutes. Le nombre de passages effectués a été tel qu'il corresponde à un nombre entier de montées complètes du tube si l'appareil n'avait comporté qu'une seule zone chaude. Nous en avons effectué 52, soit 4 montées totales du tube.

Après l'opération, nous avons découpé le tube en treize parties correspondant chacune à la distance séparant deux fours. Chaque partie a été recueillie séparément, afin de pouvoir étudier la pureté de chacune d'elles. Pour éviter le risque d'hydratation de l'acide durant l'opération, la récupération de l'acide a été faite sous caisse étanche, en atmosphère d'azote déshydratée sur P_2O_5 . Puis le remplissage des ampoules a été fait de la même manière que précédemment.

III. 3. - Résultats expérimentaux.

L'amélioration de la pureté a été très sensible. Notre but n'étant pas une étude systématique de la purification par fusion de zones, nous ne donnerons que les résultats concernant les zones les plus pures. Notons cependant que celles-ci correspondaient à la partie centrale du tube.

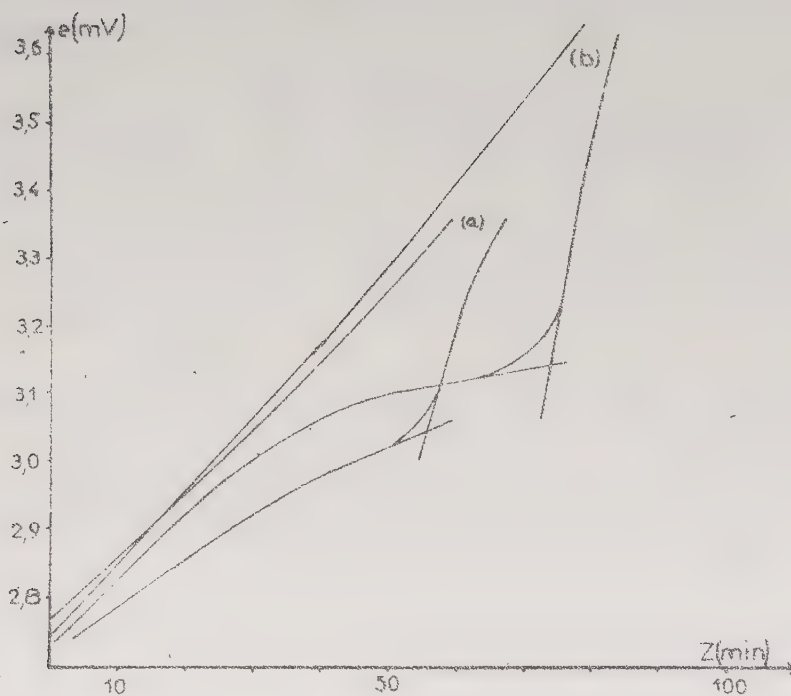


Figure 6.

Les calculs du degré de pureté ont été faits par la méthode exposée dans le chapitre précédent. Nous avons pris comme valeur de la chaleur de fusion de l'acide phosphoreux celle indiquée par THOMSEN (4) soit :

$$\Delta H_F = 3070 \text{ calories/mole}$$

$$\Lambda = \frac{\Delta H_F}{RT^2} = 0,012$$

La figure 6 représente deux courbes de fusion de l'acide phosphoreux :

courbe (a) : échantillon non purifié par fusion de zones

courbe (b) : échantillon purifié par fusion de zone.

A elle seule, cette figure montre bien quels ont été les résultats de la purification.

Le tableau suivant résume les résultats expérimentaux .

TABLEAU II-1.

Pureté en moles %	Température de fusion
99,36 %	75,125°C
99,45 %	75,285°C
99,51 %	75,444°C
99,57 %	75,585°C

Nous avons ainsi pu obtenir quatre échantillons d'acide dont la pureté est supérieure à 99,30 % (si celle-ci était exprimée en pourcentage pondéral elle serait supérieure à 99,9 %).

A partir des températures de fusion de ces trois échantillons, nous allons pouvoir extrapoler la température de fusion de l'acide phosphoreux anhydre.

IV. - EXTRAPOLATION DE LA TEMPERATURE DE FUSION DE L'ACIDE PHOSPHOREUX ANHYDRE.

Portons sur un graphique (figure 7) les températures de fusion de l'acide en fonction de la composition, nous obtenons une droite qui, prolongée jusqu'au point 100, doit nous fournir la température de fusion de l'acide phosphoreux anhydre. Nous avons trouvé :

$$t_{Fo} = 76,45^{\circ}\text{C}$$

Valeur que nous adopterons comme étant la température de fusion de l'acide phosphoreux à 100%.

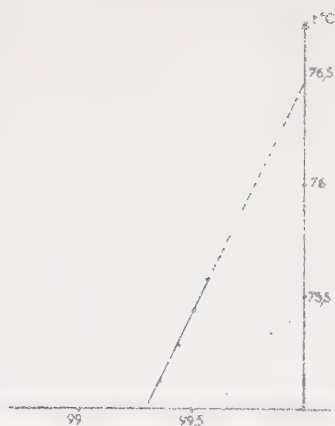


Figure 7.

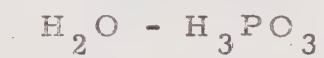
REMARQUE :

L'extrapolation ci-dessus peut paraître assez risquée, car, pour qu'elle soit valable, il faut que plusieurs conditions soient réalisées : Il faut en effet admettre :

- a) que les échantillons d'acide obtenus ne contenaient qu'une seule impureté, en l'occurrence l'eau, hypothèse qu'il est raisonnable d'admettre ;
- b) que l'acide phosphoreux et l'eau donnent des solutions idéales obéissant à la loi de Raoult. Nous verrons plus loin (Chapitre IV) que cette hypothèse est justifiée dans ce domaine de concentrations très faibles en eau.

CHAPITRE III.

ETUDE DU DIAGRAMME de CRISTALLISATION



La température de fusion de l'acide phosphoreux étant connue avec précision, nous avons étudié le système $H_2O-H_3PO_3$ afin de mettre éventuellement en évidence l'existence d'hydrate de l'acide phosphoreux. Nous avons donc tracé le diagramme de cristallisation de ce système.

La connaissance de ce diagramme permetten en outre de déterminer ensuite des grandeurs relatives au système ou à l'un des constituants de celui-ci, nous nous sommes attaché à tracer le diagramme avec la précision maximum que pouvaient nous permettre les techniques expérimentales dont nous disposions.

I - TECHNIQUE UTILISEES - PREPARATIONS DES SOLUTIONS.

II. 1. - Emploi de la technique de Skau.

Cette technique présente l'avantage de ne nécessiter que des quantités restreintes d'acide. Les difficultés présentées pour l'obtention de quantités importantes d'acide phosphoreux très pur, nous avaient conduit à envisager de tracer le diagramme par l'emploi de cette seule méthode. Cependant, elle s'est révélée être d'un usage restreint, nous n'avons en effet pu l'utiliser que pour la partie du diagramme correspondant au dépôt de glace soit pour des concentrations molaires comprises entre 0 et 26 % en acide phosphoreux. En effet, dans les autres domaines de concentration, la grosse différence de densité existant entre les cristaux d'acide phosphoreux et la solution provoquait le tassement des cristaux d'acide au fond de l'ampoule donnant ainsi naissance à deux zones de concentration très différente.

Les solutions étaient préparées directement dans l'ampoule. L'acide introduit en premier lieu était déshydraté comme il est indiqué au chapitre II, après séchage de l'acide, l'eau était ensuite introduite dans l'ampoule ; une simple pesée donnait alors la composition du mélange. L'ampoule scellée sous vide était conservée au frigidaire jusqu'à son utilisation.

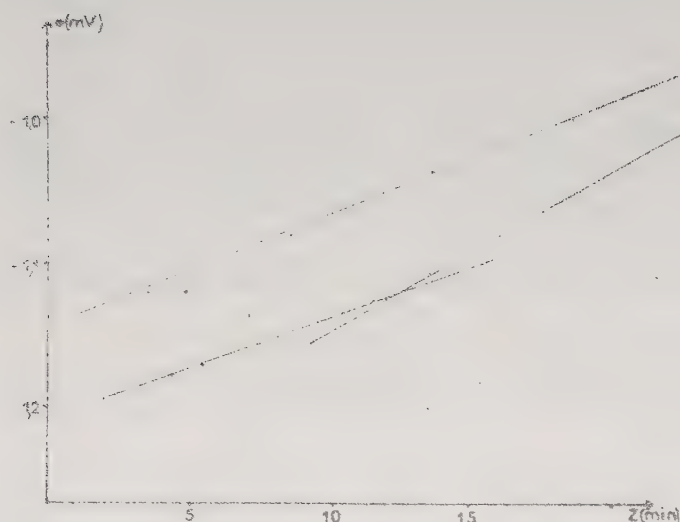


Figure 8.

La température de disparition du dernier cristal est déterminée par la cassure présentée par la courbe de réchauffement afin d'éviter les erreurs provenant de la surfusion, que la méthode de Skau ne permet pas de casser à volonté. La figure 8 montre un exemple de courbe obtenue par cette méthode, elle correspond à un mélange de titre molaire : 0,17 % en acide phosphoreux. Les courbes ainsi obtenues présentent souvent des cassures assez peu prononcées, la connaissance de la courbe de réchauffement de l'enceinte permet de vérifier que cette cassure est bien due à la disparition des cris-

taux et non pas à une variation de la vitesse de réchauffement comme il serait possible de le supposer.

Remarquons aussi que nous n'avons jamais pu déterminer la température de fusion de l'eutectique par cette méthode, les ampoules éclatant régulièrement au moment de la cristallisation de celui-ci.

I. 2. - Emploi de la technique de ROSSINI.

Cette méthode présente, par rapport à celle de Skau, deux différences essentielles : c'est d'une part une méthode permettant d'opérer par refroidissement et conduisant donc à l'obtention de la température d'apparition du premier cristal, d'autre part la solution étudiée est constamment agitée. Ceci nous a alors permis d'obtenir des mélanges homogènes, et de tracer la partie du diagramme qui n'avait pu être tracée à l'aide de la technique de Skau.

La vitesse de refroidissement est fonction du vide régnant entre les parois du vase ; celui-ci est maintenu constant une fois que la vitesse de refroidissement désirée est obtenue, il est contrôlé à l'aide d'une jauge de Peltier. Nous avons toujours travaillé avec une vitesse de refroidissement voisine de 0,5 °C/heure soit environ 0,3 °C/mi-

L'agitateur est entraîné par un moteur faisant 80 rotations par minute.

Suivant la température d'apparition des cristaux, nous avons utilisé diverses sources froides :

a) - Températures comprises entre 30° et 75°C . Nous avons utilisé une circulation d'eau dans un cylindre de laiton entourant le cryostat, la température de l'eau étant réglée avec un thermostat de façon à avoir un écart d'environ 25°C entre la source froide et la température d'apparition des cristaux;

b) - Températures comprises entre 0 et 30°C = glace et mélange glace + NaCl.

c) - Températures inférieures à 0°C = mélange glace carbonique + chloroforme + tétrachlorure de carbone.

Pour les températures voisines de 0°C , nous avons rencontré certaines difficultés pour obtenir une vitesse de refroidissement convenable du fait de l'important gradient de température entre source froide et échantillon.

La cristallisation de l'échantillon est provoquée par ensemencement,

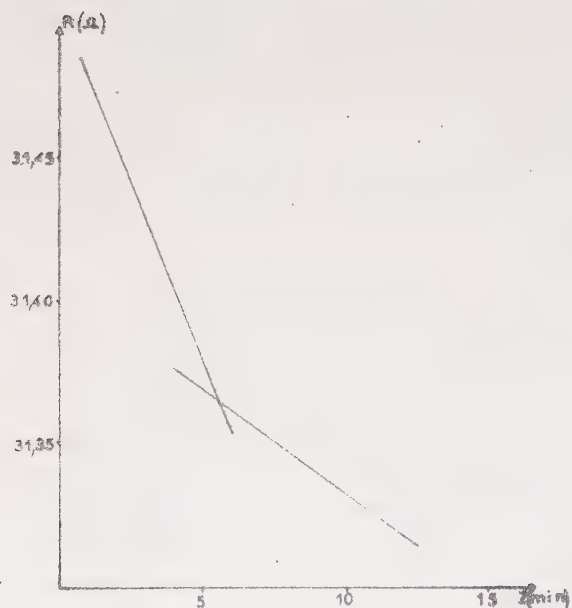


Figure 9.

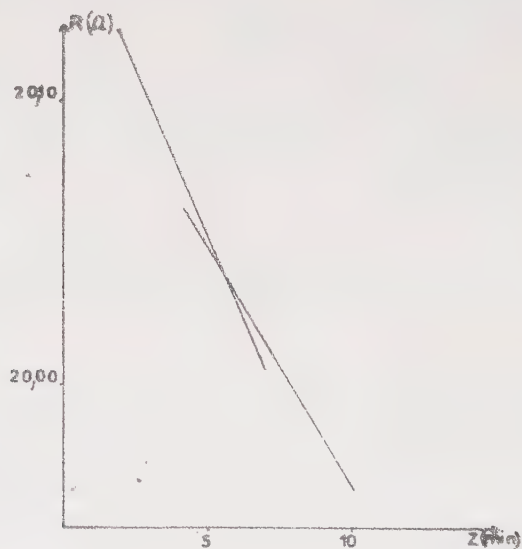


Figure 10.

la surfusion étant toujours très importante. L'ensemencement est effectué soit en introduisant quelques cristaux d'acide maintenus dans un récipient annexe à une température très inférieure à la température de cristallisation, soit plus simplement en provoquant un choc thermique en plongeant dans la solution une canne de verre préalablement refroidie. Afin d'obtenir des courbes présentant une cassure la plus nette possible, l'ensemencement était effectué environ $1/10^{\circ}$ de degré au dessus de la température d'apparition des cristaux. Ceci nécessitait en fait deux manipulations : une première pour déterminer approximativement cette température, puis la mesure proprement dite.

Nous avons opéré par solution continue en partant d'une solution concentrée, que l'on diluait progressivement. La composition de chaque solution était déterminée par dosage potentiométrique.

Les figures 9 et 10 montrent des exemples de courbes de refroidissement obtenues par cette technique.

- Figure 9 : mélange de composition = 78 moles % H_3PO_3

- Figure 10 : mélange de composition = 25,6 moles % H_3PO_3

Les cassures présentées par ces courbes sont beaucoup plus marquées que celles présentées par les courbes obtenues par la méthode de Skau, ceci est dû à la plus grande quantité de produit utilisé : 50 g au lieu de 2 à 3. Remarquons aussi que les deux parties de la courbe de refroidissement sont des droites, ce qui facilite la détermination de la température d'apparition des cristaux.

Pour vérifier si les résultats fournis par ces deux méthodes étaient concordants, nous avons étudié, par la méthode de Rossini, quelques mélanges se situant dans le domaine de concentration déjà étudié avec la méthode de Skau. Nous avons toujours obtenu des points se situant sur le liquidus déjà tracé, ce qui montre bien l'excellente concordance des résultats obtenus par ces deux méthodes cryoscopiques.

II - RESULTATS EXPERIMENTAUX - TRACE DU DIAGRAMME.

Les résultats expérimentaux obtenus sont consignés dans le tableau suivant. Celui-ci donne, pour chaque solution :

TABLEAU III - 1.

Moles % H_3PO_3	Température °C	Technique utilisée
5,0	- 5,69	SKAU
10,4	-14,59	SKAU
13,9	-22,35	SKAU
15,1	-25,48	SKAU
17,0	-30,20	SKAU
18,7	-35,47	ROSSINI
20,2	-39,47	ROSSINI
21,8	-43,33	ROSSINI
23,7	-48,32	ROSSINI
25,4	-54,29	SKAU
25,6	-54,71	ROSSINI
26,5	-53,24	ROSSINI
27,8	-47,25	ROSSINI
28,4	-45,05	ROSSINI
28,8	-44,78	ROSSINI
31,3	-32,29	ROSSINI
35,8	-19,31	ROSSINI
38,4	-13,62	ROSSINI
41,2	- 6,67	ROSSINI
47,3	+ 5,57	ROSSINI
48,5	+ 8,54	ROSSINI
54,1	+18,84	ROSSINI
57,8	+25,83	ROSSINI
65,0	+39,39	ROSSINI
69,7	+47,05	ROSSINI
78,0	+55,66	ROSSINI
80,3	+58,39	ROSSINI
87,4	+65,23	ROSSINI

- La composition en moles % d'acide phosphoreux.
- La température d'apparition ou de disparition des cristaux.
- La méthode utilisée pour chaque mesure.

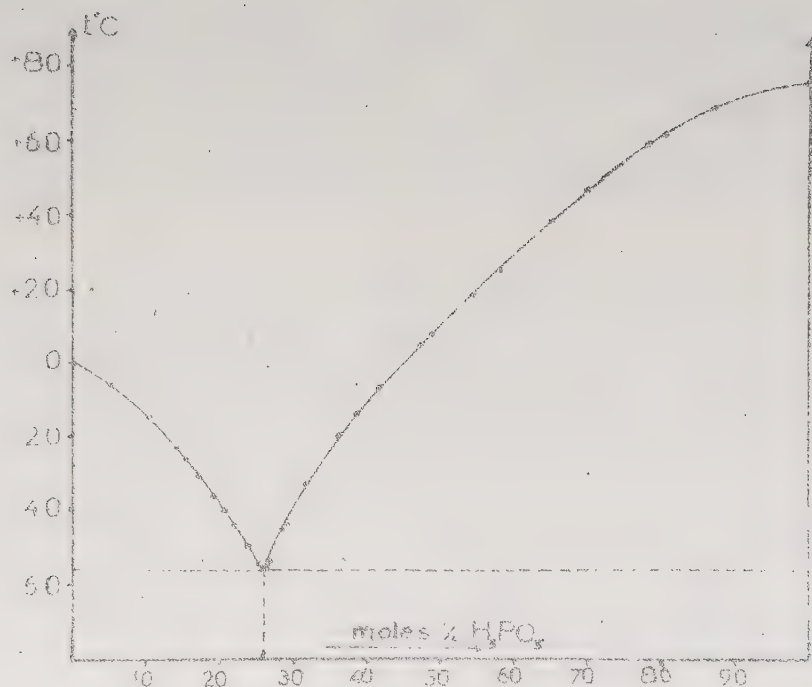


Figure 11.

Le diagramme obtenu est représenté figure 11. C'est un diagramme simple formé par un liquidus comprenant deux branches, l'une correspondant au dépôt de glace, l'autre au dépôt d'acide phosphoreux. Ces deux courbes se rejoignent au point d'eutexie dont les coordonnées sont :

Composition : 26 moles % H_3PO_3

Température : $-55,60^\circ\text{C}$.

Pour fixer la composition eutectique, nous n'avons pas jugé utile d'employer la méthode de Taman ; en effet, nous avons pu déterminer la température d'apparition des cristaux pour des mélanges très voisins de l'eutectique (0,254, 0,256, 0,265...). Ces points se plaçant exactement sur le liquidus, l'intersection des deux courbes donne avec précision la composition eutectique. Nous avons donc pensé avoir une précision supérieure à celle que nous aurait donné le diagramme de Taman. En effet, la détermination de la longueur du palier eutectique nécessite de travailler

avec une vitesse de refroidissement identique pour toutes les mesures et aussi sur des quantités identiques de solution, conditions difficiles à réaliser pleinement. Nous estimons que cette méthode si elle est fort variable dans le cas où le peu de sensibilité des mesures thermochimiques ne permet pas de travailler au voisinage de l'eutectique, elle l'est beaucoup moins dans le cas de mesures telles que celles que nous avons pu réaliser.

D'autre part, nous n'avons pu vérifier l'existence du palier eutectique tout au long de ce diagramme, d'une part parce qu'avec la technique de Rossini, l'agitation devient impossible lorsque la composition du mélange est éloigné de la composition eutectique, et d'autre part, nous avons dit que de telles mesures étaient impossibles par la technique de Skau. Nous pourrions donc penser qu'il existe un domaine de solution solide à l'extrémité du diagramme et qu'il soit passé inaperçu. Cependant, nous pensons pouvoir éliminer cette hypothèse ; en effet, aux deux extrémités du diagramme, les courbes de réchauffement ou de refroidissement obtenues tendent de plus en plus vers les courbes de corps purs, ce qui ne serait pas s'il y avait solution solide.

Le tracé du diagramme permet de tirer les conclusions suivantes :

- L'acide phosphoreux n'a pas d'hydrates stables ou métastables.
- L'acide phosphoreux et l'eau ne présentent aucun domaine de solution solide.
- Enfin, le diagramme permet de vérifier la température de fusion de l'acide phosphoreux.

CHAPITRE IV.

APPLICATIONS DU DIAGRAMME EAU -
ACIDE PHOSPHOREUX :
CALCUL DE LA CHALEUR DE FUSION DE L'ACIDE
PHOSPHOREUX.
CALCUL DES CHALEURS DE MELANGE.

De nombreux auteurs ont déjà montré comment, à partir d'un diagramme de cristallisation d'un système binaire, on pouvait calculer les grandeurs thermodynamiques se rapportant au système ou à l'un des composants ; cependant, les valeurs ainsi obtenues n'étaient souvent qu'approchées et ceci du fait du manque de précision des mesures thermométriques utilisées pour tracer le diagramme . Disposant nous-même d'un diagramme de cristallisation tracé avec précision (10^{-2} à 10^{-3} °C), nous avons pensé pouvoir calculer avec une très bonne précision des grandeurs telles que la chaleur de fusion de l'acide phosphoreux et les chaleurs de mélange du système.

Ces calculs reposant sur les mêmes équations thermodynamiques de base, nous donnerons tout d'abord un bref exposé de celle-ci, puis nous exposerons les résultats de nos calculs.

I - RAPPEL DE QUELQUES NOTIONS DE THERMODYNAMIQUE.

I. 1. - Conventions utilisées.

Nous affecterons de l'indice 1 les grandeurs relatives au solvant et de l'indice 2 celles relatives au corps dissous.

θ = température absolue de fusion de chacun des constituants.

T = température absolue.

Nous affecterons de l'indice s les grandeurs relatives à une solution saturée.

N = Nombre de molécules

$$N = \frac{m}{M}$$

x = fraction molaire

$$x_1 = \frac{N_1}{N_1 + N_2}$$

a = activité.

Les activités et coefficients d'activité seront exprimés dans le système de notation dissymétrique de Lewis, l'état standard choisi étant l'état solvant pur. Le coefficient d'activité du corps dissous tend vers l'unité quand la concentration tend vers zéro ; le coefficient d'activité du solvant tend vers l'unité quand sa fraction molaire tend elle aussi vers l'unité, c'est-à-dire vers l'état solvant pur. Nous utiliserons le coefficient d'activité rationnel défini par :

$$f = \frac{a}{x}$$

la lettre γ désignera le coefficient d'activité pratique, c'est-à-dire celui utilisé lorsque les concentrations sont exprimées en molalité.

I. 2. Equations thermodynamiques de base.

Considérons un mélange liquide laissant déposer par refroidissement un solide pur et soient f_i , a_i et x_i les coefficients d'activité ; activité et titre molaire du constituant i , l'activité a_i du composant i dans le liquide pour la solution saturée en composant i à la température T_s est donnée par la relation :

$$(1) \text{Log } a_i^s = \text{Log } x_i^s f_i^s = \frac{\Delta H_{fi}}{R} \left(\frac{1}{\theta_i} - \frac{1}{T_s} \right)$$

relation dans laquelle ΔH_{fi} représente la chaleur de fusion du constituant i pur.

D'autre part, dans un mélange binaire, les coefficients d'activité des deux constituants sont à une température constante liés par la relation de Gibbs-Duhem :

$$(2) x_1 d(\text{Log } f_1) + x_2 d(\text{Log } f_2) = 0$$

L'intégration de la relation de Gibbs-Duhem permet alors le calcul du coefficient d'activité du corps dissous à partir de celui du solvant :

$$(3) \text{Log } f_2 = - \int_{x_1=1}^{x_2} \frac{x_1}{1-x_1} d(\text{Log } f_1)$$

II. - CALCUL DE LA CHALEUR DE FUSION DE L'ACIDE PHOSPHOREUX.

II. 1. - Principe du calcul.

Nous avons appliqué la méthode préconisée par J. BOUSQUET(16).

Si nous considérons l'équation (1), on voit que la connaissance de f_i , x_i , θ_i et T_s permet le calcul de la chaleur de fusion ΔH_{fi} du constituant i . Le coefficient d'activité f_2 du corps dissous pourra être calculé par l'intégration de la relation (2), en effet si f_1 est connu dans un certain domaine de concentrations :

$$\alpha < x_1 < \beta$$

on aura :

$$(4) \quad \text{Log} \left[f_2 \right] (1-\beta) = - \int_{x_1=\alpha}^{x_1=\beta} \frac{x_1}{1-x_1} d(\text{Log} f_1) + \text{Log} f_2 (1-\alpha)$$

L'activité f_2 ne pourra donc être connue qu'à une constante d'intégration près. Mais si pour le mélange binaire des composés 1 et 2, on connaît les deux liquidus, les deux températures de fusion et la chaleur de fusion du constituant 1 par exemple, l'équation (1) permettra de calculer f_1^S pour une solution de titre x_1^S à la température de cristallisation T_1^S , mais l'intégration de la relation (3) nécessite la connaissance de f_1^S aux différentes concentrations et à une même température, il est donc nécessaire de savoir comment varie f_1 en fonction de la température. Admettons alors que la solution est régulière (la notion de solution régulière a été introduite par HILDEBRAND (17), une solution régulière est une solution non idéale mais dont l'entropie est celle d'une solution idéale), le produit $T \text{Log} f_1$ reste alors constant lorsque la température varie. On a :

$$(5) \quad T_s \text{Log} f_1^S = T \text{Log} f_1$$

L'intégration de la relation (3) devient alors possible, toutefois, nous n'obtenons $\text{Log} f_1^S$ qu'à une constante d'intégration près, constante

qui dépend de l'état standard choisi pour la substance 2. Or, la relation (1) n'est valable que si cet état est le corps 2 pur, mais l'intégrale ne peut être effectuée jusque là, la courbe de fusion du constituant 1 s'arrêtant au point d'eutexie et l'on ne saurait extrapoler cette courbe aussi loin.

La solution étant régulière, choisissons pour α et β des valeurs qui correspondent à des solutions saturées en composant 2 et aux températures respectives T et T' . D'après l'équation (1), on aura :

$$(6) \quad \text{Log } [f_2]_{(1-\alpha)} = \frac{\Delta Hf_2}{R} \left(\frac{1}{\theta_2} - \frac{1}{T} \right) - \text{Log } (1-\alpha)$$

$$(7) \quad \text{Log } [f'_2]_{(1-\beta)} = \frac{\Delta Hf_2}{R} \left(\frac{1}{\theta_2} - \frac{1}{T'} \right) - \text{Log } (1-\beta)$$

D'après l'équation (5), on aura :

$$(8) \quad T \text{ Log } [f_2]_{(1-\beta)} = T' \text{ Log } [f'_2]_{(1-\beta)}$$

$$\text{Soit : } (9) \quad \text{Log } [f_2]_{(1-\beta)} = \frac{T'}{T} \text{ Log } [f'_2]_{(1-\beta)} = \frac{T'}{T} \left[\frac{\Delta Hf_2}{R} \left(\frac{1}{\theta_2} - \frac{1}{T'} \right) - \text{Log}(1-\beta) \right]$$

En portant (6) et (9) dans la relation (3), il vient alors :

$$(10) \quad \Delta Hf_2 = \frac{R \theta_2}{T' - T} \left[T' \text{ Log } (1-\beta) - T \text{ Log } (1-\alpha) - T \int_{x_1=\alpha}^{x_1=\beta} \frac{x_1}{1-x_1} d(\text{Log } f_1) \right]$$

Le calcul de ΔHf_2 devient alors possible, l'intégrale sera calculée par méthode graphique en portant :

$$\text{Log } f_1 \text{ en fonction de } \frac{x_1}{1-x_1};$$

$\text{Log } f_1$ étant calculé à partir des équations (1) et (4).

Les concentrations α et β devront se trouver à la fois dans des régions correspondant aux deux liquidus, une extrapolation de l'une ou l'autre des courbes sera nécessaire pour déterminer la température de cristallisation de l'un des composés, pour le point d'eutexie cette extrapolation n'a pas lieu d'être.

II. 2. - Application au calcul de la chaleur de fusion de l'acide phosphoreux

- Les données relatives aux deux corps purs sont :

eau $\theta_1 = 273^\circ\text{K}$, $\Delta Hf_1 = 1437 \text{ cal/mole}$
acide phosphoreux $\theta_2 = 349,5^\circ\text{K}$

- Les concentrations choisies pour le calcul des coefficients d'activité ont été choisies de part et d'autre de la concentration eutectique (Figure 12).

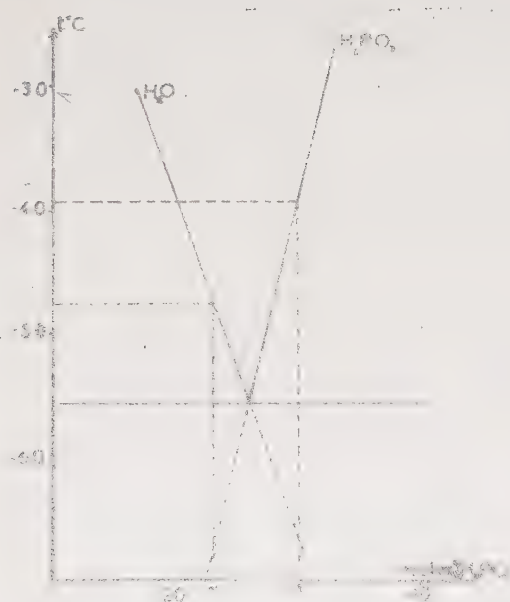
Titre en eau.	Température de cristallisation de H_3PO_3
$x_1 = 0,71$	$t = -61,2^\circ\text{C}$ $T = 205,7^\circ\text{K}$
$x_1 = 0,70$	$t' = -38,1^\circ\text{C}$ $T' = 234,9^\circ\text{K}$

D'après la relation (10) on peut écrire :

$$\Delta Hf_2 = \frac{4,57 \times 349,5}{29,2} \left[234,9 \log 0,30 - 205,7 \log 0,23 - 205,7 \int_{x_1=0,77}^{x_1=0,70} \frac{x_1}{1-x_1} d(\text{Log } f_1) \right]$$

$$\Delta Hf_2 = 463 + 11,252 \int_{x_2=0,70}^{x_2=0,77} \frac{x_1}{1-x_1} d(\text{Log } f_1)$$

Figure 12.



- Calcul de l'intégrale.

La relation (1) permet de calculer les activités et coefficients d'activité de l'eau pour les fractions molaires :

0,70 - 0,77 et 0,74 (eutectique). On a :

$$\log a_1 = \frac{1437}{4,57} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{273} \right)$$

Le tableau suivant résume les résultats des calculs.

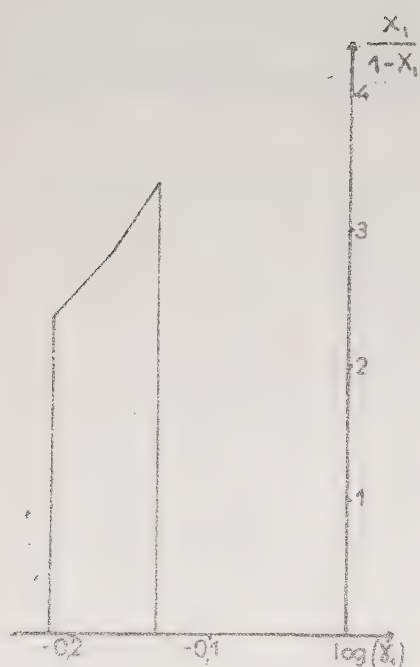
TABLEAU IV - 1.

x_1	T	$\log a_1$	a_1	f_1
0,77	225,6	$\bar{1}, 75800$	0,5728	0,7438
0,74	217,4	$\bar{1}, 70543$	0,5075	0,6858
0,70	206,2	$\bar{1}, 62687$	0,4235	0,6050

Connaissant maintenant les coefficients d'activité de l'eau à différentes concentrations et à la température de cristallisation, calculons ceux-ci à la température $T = 206,2^\circ\text{K}$ à l'aide de la relation (5). Voir tableau IV - 2.

TABLEAU IV - 2.

T	f_{1T}	$\log f_{1T}$	$\log f_1(206,2)$	$x_1/1-x_1$
225,6	0,7438	-0,12854	-0,14064	3,3478
217,4	0,6858	-0,16380	-0,17269	2,846
206,2	0,6050	-0,21824	-0,21824	2,333



Il devient alors possible de calculer l'intégrale de la relation (10). Il suffit de porter graphiquement $\frac{x_1}{1-x_1}$ en fonction de $\log f_1$ (figure 13) et de mesurer l'aire de la courbe par planimétrie.

Nous avons trouvé :

aire de la courbe = 55 cm²

aire de la surface unité = 250 cm²

Soit pour la valeur de l'intégrale :

$$x_1 = 0,70$$

$$\frac{x_1}{1-x_1} d(\log f_1) = \frac{55}{250} = 0,220$$

$$x_1 = 0,77$$

Donc :

$$\Delta Hf_2 = 463 + 11.252 \times 0,220 = 2939$$

$$\Delta Hf_2 = 2939 \text{ calories par mole.}$$

Valeur très en accord avec celle de THOMSEN (4) qui donnait : $\Delta Hf = 3070 \text{ cal/mole.}$

III - CALCUL DES CHALEURS DE MELANGE.

III. 1. - Principe du calcul.

Le calcul reposant sur la considération des fonctions thermodynamiques d'excès, il convient tout d'abord de définir celles-ci. Cette notion a été introduite en thermodynamique par PRIGOGINE (18). Considérons par exemple l'énergie libre d'une solution non idéale. L'énergie libre de celle-ci est la différence entre l'énergie libre G_r de cette solution et l'énergie libre G_{id} de la solution si celle-ci était idéale.

$$G_{ex} = G_r - G_{id}$$

On a :

$$G_{id} = R T x_1 \text{ Log } x_1 + R T x_2 \text{ Log } x_2$$

$$G_r = R T x_1 \text{ Log } x_1 f_1 + R T x_2 \text{ Log } x_2 f_2$$

Soit :

$$G_{ex} = R T (x_1 \text{ Log } f_1 + x_2 \text{ Log } f_2)$$

De même, on peut définir l'entropie d'excès et l'enthalpie d'excès de la solution.

On a :

$$S_{ex} = - \frac{\partial G_{ex}}{\partial T}$$

et :

$$H_{ex} = G_{ex} + T S_{ex}$$

L'enthalpie d'excès est la chaleur de mélange de la solution ; c'est donc cette grandeur que nous calculerons.

- Le calcul de l'énergie libre d'excès nécessite la connaissance des coefficients d'activité f_1 et f_2 dans tout le domaine de concentration. Le coefficient d'activité du solvant sera calculé à partir de la relation (1), celui du corps dissous, par l'intégration de l'équation de Gibbs-Duhem. Cependant, il nous faudra tenir compte du fait que le solvant n'est pas le même selon que l'on se trouve dans un domaine de concentrations se situant sur l'une ou l'autre branche du liquidus.

- f_1 désignera le coefficient d'activité de l'eau pour $0 < x < 0,26$ et le coefficient d'activité de l'acide phosphoreux pour $0,26 < x < 1$.

- Le calcul repose sur l'intégration graphique de la relation :

$$\text{Log } f_2 = - \int_{x_1=1}^{x_1} \frac{x_1}{1-x_1} d(\text{Log } f_1)$$

mais la courbe $\text{Log } f_1 = f\left(\frac{x_1}{1-x_1}\right)$ présente une branche infinie lorsque

l'on tend vers le solvant pur, l'intégration directe de cette courbe par méthode graphique n'est donc pas possible. Nous avons alors utilisé une méthode préconisée par POTIER (19). Il suffit de représenter la fonction $\text{Log } f_1 = f(x_1)$ dont les valeurs numériques sont connues et de chercher une intégrale quelconque de cette courbe ; déplaçons ensuite la courbe trouvée parallèlement aux ordonnées pour qu'elle passe par le point conventionnel $\text{Log } f_2 = 0$, $x_2 = 0$ la courbe devient alors la représentation de la fonction $\text{Log } f_2 = f(x_2)$.

- Les valeurs de $\text{Log } f_2$ et $\text{Log } f_1$ étant connues il est alors facile de calculer l'énergie libre d'excès par la formule :

$$G_{\text{ex}} = R T (x_1 \text{Log } f_1 + x_2 \text{Log } f_2)$$

$$\text{ou } G_{\text{ex}} = 4,57 T (x_1 \log_{10} f_1 + x_2 \log_{10} f_2)$$

Il ne reste plus qu'à calculer l'entropie de mélange de la solution. Cependant il est assez difficile de représenter G_{ex} en fonction de la température et de calculer ensuite la fonction :

$$S_{\text{ex}} = - \frac{\partial G_{\text{ex}}}{\partial T}$$

Nous avons alors simplifié le problème en supposant la solution régulière, l'entropie de la solution est alors donnée par :

$$S = - R T (x_1 \text{Log } x_1 + x_2 \text{Log } x_2)$$

La chaleur de mélange de la solution de composition x_1 , x_2 sera alors donnée par la formule :

$$\Delta H_M = 4,57 T (x_1 \log_{10} f_1 + x_2 \log_{10} f_2) - 4,57 T^2 (x_1 \log_{10} x_1 + x_2 \log_{10} x_2)$$

III. 2. - Résultats.

Les résultats obtenus sont consignés dans les tableaux IV - 3 et IV - 4.

-TABLEAU IV - 3.-

Partie du diagramme dans laquelle le solvant est l'eau .

x_2	x_1	T_s	$\log_{10} f_1$	$\log_{10} f_2$	G_{ex}	S	T S	ΔH_M
0,050	0,950	267,46	-0,00222	0,207	10,105	0,394	105,379	115,5
0,104	0,896	258,56	-0,01728	0,39344	30,114	0,663	171,425	201,5
0,139	0,861	250,80	-0,03763	0,54935	49,645	0,800	200,64	250,5
0,151	0,849	247,67	-0,04735	0,59805	56,829	0,842	208,538	268,3
0,170	0,830	242,95	-0,06218	0,67789	70,812	0,904	219,627	290,4
0,187	0,813	237,68	-0,08186	0,76624	83,525	0,956	227,222	310,7
0,202	0,798	233,68	-0,09642	0,82616	96,258	0,998	233,212	329,5
0,218	0,782	229,82	-0,11025	0,87655	110,383	1,04	239,013	349,4
0,237	0,763	224,83	-0,13995	0,97667	128,395	1,086	244,165	372,6
0,254	0,746	218,86	-0,15827	1,03311	144,683	1,139	249,281	395,0

Les chaleurs indiquées dans les tableaux IV - 3 et IV - 4 sont exprimées en calories, la valeur donnée représente la quantité de chaleur absorbée lors de la formation d'une solution de titre molaire x_1 , x_2 .

TABLeAU IV - 4 .

Partie du diagramme dans laquelle le solvant est l'acide phosphoreux.

x_1	x_2	T_s	$\log_{10} f_1$	$\log_{10} f_2$	G_{ex}	S	T S	ΔH_M
0,874	0,126	338,38	-0,0045	0,067	6,989	0,751	254,123	261,1
0,803	0,197	331,54	-0,0105	0,10719	19,253	0,984	326,235	345,5
0,780	0,220	328,81	-0,0130	0,11631	23,251	1,096	360,375	387,6
0,697	0,303	320,20	-0,0225	0,14709	42,352	1,217	389,683	432,0
0,650	0,350	312,54	-0,04024	0,18498	55,238	1,289	402,854	458,2
0,578	0,422	298,98	-0,08632	0,25819	80,872	1,351	403,921	484,8
0,541	0,459	291,99	-0,11182	0,29089	89,880	1,376	401,778	491,8
0,485	0,515	281,69	-0,15125	0,33375	127,117	1,374	387,042	514,2
0,473	0,527	278,72	-0,17270	0,35388	133,793	1,372	382,403	516,2
0,412	0,588	266,48	-0,21183	0,38281	168,217	1,344	358,149	526,5
0,384	0,616	259,53	-0,25073	0,41273	187,757	1,322	343,098	530,8
0,358	0,642	253,84	-0,26809	0,42369	204,648	1,294	328,469	533,1
0,313	0,687	240,86	-0,36271	0,47295	233,190	1,233	296,98	530,1
0,284	0,716	228,10	-0,47651	0,52543	251,943	1,184	270,070	522,0
0,278	0,722	225,90	-0,49567	0,53231	255,004	1,173	264,98	520,0
0,265	0,735	219,91	-0,56580	0,56012	263,629	1,147	252,236	516,0

III. 3. - Conclusions.

Les grandeurs calculées ci-dessus nous conduisent à tirer quelques conclusions sur les solutions eau-acide phosphoreux : Le comportement des solutions est en effet assez différent selon la nature du solvant : eau ou acide phosphoreux. La liste des valeurs de $\log f_1$ montre que sur la branche de liquidus de l'eau, le coefficient d'activité de l'eau décroît assez rapidement, la solution s'écarte donc rapidement de l'idéalité, alors que sur le liquidus correspondant à l'acide phosphoreux, le coefficient d'activité de celui-ci reste voisin de 1 pour des concentrations en eau relativement importantes, la solution ne s'écarte que très lentement de l'idéalité et l'on se trouve par conséquent dans un domaine d'application de la loi de Raoult.

Ceci a pour conséquence de justifier l'extrapolation faite pour déterminer la température de fusion de l'acide phosphoreux anhydre, extrapolation qui pouvait paraître douteuse du fait de l'étendue relativement grande (99,5 à 100 % en mole) du domaine d'extrapolation.

La liste des valeurs de G_{ex} et de ΔH_M montre que celles-ci passent par un maximum pour la composition eutectique et, là aussi il convient de noter une différence de comportement des solutions de part et d'autre de l'eutectique. En effet, du côté de l'acide phosphoreux, ce maximum est très aplati, et la chaleur de mélange reste pratiquement constante dans un intervalle assez grand alors que du côté de l'eau la chaleur de mélange croît rapidement au voisinage du point d'eutexie ; le phénomène est le même pour l'énergie libre d'excès de la solution.

CHAPITRE V.

VERIFICATIONS EXPERIMENTALES.

- MESURE DE LA CHALEUR DE FUSION de H_3PO_3
 - MESURE DES CHALEURS DE MELANGE.
-

Dans le chapitre précédent, nous avons calculé la chaleur de fusion de l'acide phosphoreux et les chaleurs de mélange du système eau-acide phosphoreux à partir du diagramme de cristallisation de celui-ci. Il convenait donc de vérifier expérimentalement les valeurs ainsi obtenues et ceci avec le maximum de précision. Dans ce chapitre, nous verrons donc successivement comment nous avons mesuré ces grandeurs, puis nous comparerons les résultats obtenus.

I - MESURE DE LA CHALEUR DE FUSION DE L'ACIDE PHOSPHOREUX.

I. 1. - Principe de la mesure.

La chaleur de fusion de l'acide phosphoreux a été déterminée par la méthode de Rossini. Celle-ci consiste à comparer la longueur du palier de cristallisation du corps dont on veut mesurer la chaleur de fusion à la durée du palier obtenu avec un corps étalon dont la chaleur de fusion est bien connue.

Affectons du symbole X les grandeurs se rapportant à la substance dont on veut mesurer la chaleur de fusion et de l'indice Y celles se rapportant au corps étalon et soient :

ΔH_{f_o} = chaleur de fusion

$\frac{dt}{dz}$ = vitesse de refroidissement

Z = durée de la cristallisation.

On a :

$$\left(\Delta H_{f_o} \right)_X = \left(\Delta H_{f_o} \right)_Y \frac{\left(\frac{dt}{dz} \cdot Z_X \right)_X}{\left(\frac{dt}{dz} \cdot Z_Y \right)_Y}$$

I. 2. - Résultats expérimentaux.

La substance étalon utilisée a été le naphthalène dont les données thermochimiques sont (20) :

$$\Delta H_{f_o} = 4540 \text{ calories par mole}$$

$$t_{f_o} = 80,28^\circ\text{C}.$$

Compte tenu des corrections sur les longueurs de palier, corrections dues à la surfusion et à l'agitation, nous avons obtenu :

TABLEAU V - 1.

	Naphtalène	acide phosphoreux
Poids de produit	52 g	78 g
Durée du palier	109,12 minutes	180,75 minutes
Durée pour 1 mole	269,85 minutes	190 minutes
dZ/dt	-0,0470 $\Omega \cdot \text{minutes}^{-1}$	-0,0430 $\Omega \cdot \text{minutes}^{-1}$

Soit, pour la chaleur de fusion de l'acide phosphoreux :

$$\Delta H_{f_o} = 4540 \cdot \frac{190 \times 430}{269,85 \times 470} = 2924$$

$$\Delta H_{f_o} = 2924 \text{ calories par mole}$$

I. 3. - Comparaison des résultats.

Nous possédons maintenant trois valeurs pour la chaleur de fusion de H_3PO_3 :

Valeur de Thomsen	= 3070 cal/mole
Valeur calculée	= 2939 cal/mole
Valeur mesurée	= 2924 cal/mole.

Nous constatons que les deux valeurs que nous avons déterminées sont extrêmement voisines l'une de l'autre et aussi en excellent accord avec celle mesurée par Thomsen. Nous adopterons donc comme valeur :

$$\Delta H_{f_o} = 2,93 \text{ Kcal/mole à } 76,5^{\circ}\text{C.}$$

II - MESURE DES CHALEURS DE MELANGE.

Les mesures ont été effectuées à l'aide de l'appareillage décrit dans le premier chapitre. Afin de vérifier son bon fonctionnement, nous avons déterminé les chaleurs spécifiques de liquides bien connus.

II. 1. - Essais du calorimètre.

II. 1.1. - Détermination de la valeur en eau.

La mesure a été effectuée comme il est indiqué au chapitre I. Pour trois mesures effectuées sur diverses quantités d'eau, nous avons trouvé :

$$29,15 \text{ g} \quad - \quad 28,92 \text{ g} \quad - \quad 28,30 \text{ g}$$
$$\mu = 28,79 \text{ g}$$

II. 1.2. - Mesure de chaleurs spécifiques.

Nous avons mesuré les chaleurs spécifiques du benzène et du tétrachlorure de carbone. Nous avons obtenu :

Mesures effectuées à 21°C	{	Benzène	Cp = 0,413 cal/gr.
			Littérature (21) Cp = 0,414.
	{	Tétrachlorure	Cp = 0,202 cal/gr.
			Littérature (22) Cp = 0,206.

Ces résultats nous permettent de conclure au bon fonctionnement de notre appareillage.

II. 2. - Mesure des chaleurs de mélange. Résultats expérimentaux.

Pour chaque mélange nous avons mesuré :

la chaleur spécifique
la chaleur différentielle de dissolution h_1
la chaleur différentielle de dilution h_2 .

Afin de pouvoir comparer les grandeurs mesurées expérimentalement et celles calculées, nous avons mesuré les chaleurs de mélange en exprimant les concentrations en fraction molaire. On a :

$$\Delta H_m = x_1 h_1 + x_2 h_2$$

Les figures 13 et 14 représentent des courbes enregistrées durant ces mesures :

Figure 14 : Courbe d'élévation de température pour la mesure d'une chaleur spécifique.

Figure 15 : Courbe d'abaissement de température obtenue pour la mesure d'une chaleur de dissolution.

Dans le tableau V-2 sont consignés les résultats expérimentaux obtenus. Le tableau donne, pour chaque solution :

- la composition,
- la chaleur spécifique,
- les chaleurs différentielles h_1 et h_2 ,
- la chaleur de mélange mesurée,
- la chaleur de mélange calculée précédemment.

TABLEAU V - 2.

x_2	x_1	C_p	h_1	h_2	ΔH_M mesuré	ΔH_M calculé
0,032	0,950	0,841	- 58,532	+1527,33	20,77	115,5
0,1095	0,8995	0,785	- 65,922	+1788,22	120,45	201,3
0,150	0,847	0,735	-111,936	+2190,846	239,94	265,4
0,201	0,799	0,687	-161,278	+2348,75	344,99	328,5
0,261	0,739	0,614	-206,854	+2622,28	532,40	515,97
0,302	0,698	0,591	-272,034	+2672,50	611,27	530,2
0,340	0,660	0,537	-371,719	+2462,68	591,94	533,11
0,383	0,617	0,522	-539,36	+2457,80	599,59	530,85

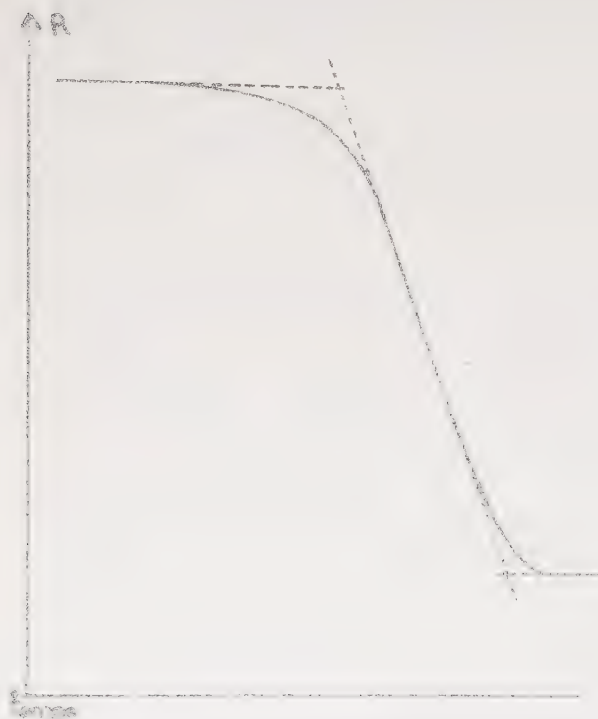


Figure 14.

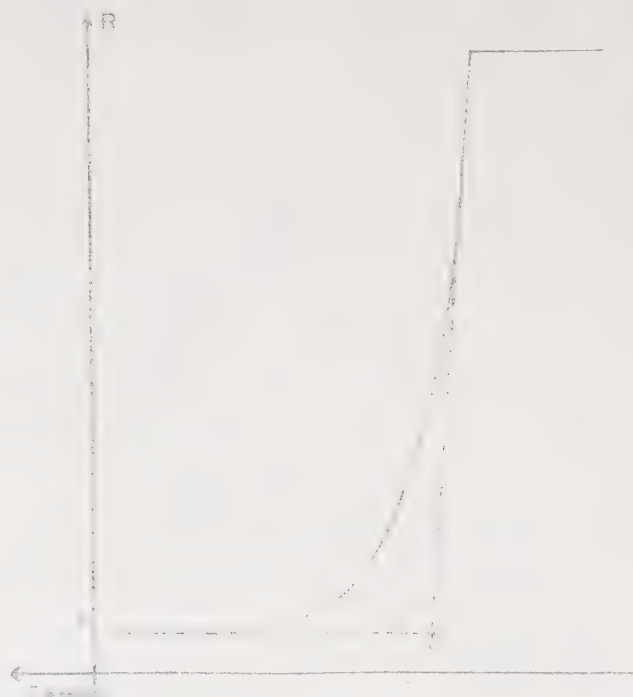


Figure 15.

III. 3. - Comparaison des résultats.

La comparaison entre les valeurs mesurées et calculées fait ressortir une excellente concordance entre celles-ci sauf pour les faibles concentrations en acide phosphoreux, mais ceci peut s'expliquer facilement . En effet, aux faibles concentrations, l'acide phosphoreux est de plus en plus dissocié et l'énergie de dissociation vient se superposer à la chaleur de dilution, ce qui a pour effet d'augmenter la valeur de celle-ci et par conséquent de diminuer la valeur de la chaleur de mélange. Pour trouver des résultats qui concordent bien entre expérience et calcul il aurait fallu faire intervenir, pour les faibles concentrations, le coefficient d'activité moyen qui tient compte du phénomène de dissociation.

Remarquons aussi que nous constatons la même discontinuité au point d'eutexie, ceci n'était donc pas dû au mode de calcul employé.

Notons enfin que la bonne concordance entre résultats expérimentaux et calcul, justifie l'approximation que nous avons faite en admettant que la solution était régulière.

CONCLUSIONS GENERALES .

Comme nous l'avons signalé au début de ce Mémoire, certaines données thermochimiques concernant l'acide phosphoreux sont particulièrement anciennes. Nous avons l'avantage de disposer de tout un ensemble de mesures qui nous permettait de repérer les températures avec une grande précision et dans l'échelle internationale. Il nous a semblé intéressant de profiter de cet avantage pour repréciser ou mesurer certaines grandeurs fondamentales de l'acide phosphoreux.

Dans le premier chapitre, nous avons brièvement rappelé les techniques expérimentales mises en œuvre, en insistant surtout sur la description de l'appareillage utilisé et ne rappelant le principe de ces techniques que lorsqu'il était nécessaire pour la suite des résultats.

Les deuxième et troisième chapitres sont relatifs à l'emploi des techniques cryoscopiques et aux résultats obtenus par ces méthodes.

Nous avons tout d'abord exposé les moyens utilisés pour préparer puis pour purifier l'acide phosphoreux en montrant qu'il nous semblait qu'il y ait un degré de pureté pratiquement impossible à dépasser par les voies habituelles de purification ; mais cette pureté maximale peut aisément être dépassée à condition de disposer d'un mode de purification assez efficace comme la fusion de zone, par exemple. Disposant d'acide phosphoreux très pur, nous avons alors pu déterminer par extrapolation, la température de fusion de l'acide phosphoreux anhydre, température que nous avons trouvée comme étant nettement supérieure à celle admise jusqu'ici. Nous pouvons donc donner le point de fusion de H_3PO_3 : $T_f = 76,45^\circ\text{C}$.

L'emploi de ces mêmes méthodes cryoscopiques nous a enfin permis de tracer avec précision le diagramme de cristallisation du système eau-acide phosphoreux . Nous avons vu que le tracé du diagramme permet d'écarter l'hypothèse d'hydrates de l'acide phosphoreux et enfin, que la branche extrême du liquidus de l'acide phosphoreux justifie la méthode d'extrapolation du point de fusion.

Le diagramme de phase eau-acide phosphoreux a été ensuite "l'instrument de travail" au quatrième chapitre. Nous avons pu en effet, par des méthodes simples, calculer à partir du diagramme, tout d'abord la chaleur de fusion de l'acide phosphoreux, puis les chaleurs de mélange du système eau-acide dans tout le domaine de concentration.

Ne disposant d'aucun point de comparaison qui puisse nous permettre de vérifier les calculs effectués à partir du diagramme, nous avons alors été amené à vérifier, dans un cinquième chapitre, les grandeurs précédemment calculées. Les résultats expérimentaux nous ont alors montré la parfaite concordance existant entre les résultats calculés et les résultats expérimentaux tant pour la chaleur de fusion que pour les chaleurs de mélange.

Nous pensons que ce travail aura permis de montrer tout l'avantage que l'on pouvait tirer de l'emploi de techniques cryoscopiques de haute précision. S'il était généralement admis que la cryoscopie était le seul moyen précis de détermination de la pureté des corps, il était beaucoup moins courant de l'utiliser pour l'étude thermodynamique des systèmes binaires. Nous avons vu la valeur des résultats ainsi obtenus. Nous pensons donc qu'il peut être avantageux de déterminer les grandeurs telles que chaleur de fusion et chaleur de mélange par de telles méthodes souvent plus faciles à mettre en œuvre que les méthodes de mesure directe d'un maniement très délicat. Dans ce travail, nous nous sommes limité à un système simple, mais nous pensons que dans le cas d'un diagramme avec hydrates, par exemple, ces méthodes sont tout aussi valables et qu'elles permettraient de calculer également les grandeurs relatives aux hydrates.

Enfin, en ce qui concerne les deux techniques cryoscopiques utilisées dans ce travail, nous pensons que malgré les différences qu'elles présentent, ces deux méthodes sont parfaitement complémentaires, et qu'il convient de les utiliser simultanément comme nous l'avons fait au cours de ce travail; l'une permettant d'obtenir des résultats lorsqu'il est impossible d'en obtenir par l'autre.

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) P. CLECHET et J. C. MERLIN, Bull. Soc. Chim. Fr. (1964) 10, 2644-58.
- (2) P. CLECHET et J. C. GUYOT, Bull. Soc. Chim. Fr. (1963), 11, 2481.
- (3) J. C. MERLIN, Thèse, LYCN, (1954).
- (4) THOMSEN, Thermochem. Unders (1883), 1, 278 et (1884), 2, 212.
- (5) American Institut of Physic Handbook, 2ème edition, 4, 190.
- (6) E. L. SKAU, Proc. Am. Acad. Arts. Sci. (1933), 67, 551.
- (7) E. L. SKAU, J. Phys. Chem. (1933), 37, 609.
- (8) M. P. MATHIEU, Bull. Soc. Chim. Belge (1954), 63, 333.
- (9) B. J. MAIR, A. R. GLASGOW Jr. and F. D. ROSSINI, J. Res. Nation. Bur. Stand. (1941), 26, 591, R. P. 1397.
- (10) N. J. TAYLOR and F. D. ROSSINI, J. Res. Nation. Bur. Stand. (1944), 32, 197 R. P. 1585.
- (11) A. R. GLASGOW Jr., A. J. STREIFF, F. D. ROSSINI, J. Res. Nation. Bur. Stand. (1945), 35, 335, R. P. 167.
- (12) A. R. GLASGOW Jr., N. C. KROUSKOP, J. BEADLE, G. D. AXILROD and F. D. ROSSINI, Anal. Chem. (1948), 20, 410.
- (13) F. DANIELS, Experimental Physical Chemistry. McGraw-Hill Book Company Inc. (1949), 4° Edition, pages 51, 461 et 547.
- (14) GROSSHEINTZ, Bull. Soc. Chim. (1877), 27, 433.
- (15) Inorganic Synthèses. McGraw-Hill Book Company, Inc. (1950) 3° Edition, page 46.
- (16) J. BOUSQUET et M. DODE, C. R. Acad. Sci. (1954), 238, 890.
- (17) J. H. HILDEBRAND, The Solubility of non electrolytes; Reinhold Publish. Corporation (1950), 3° Edition, page 46.
- (18) I. PRIGOGINE et R. DEFAY, Thermodynamique Chimique. Desoer Liège (1950).
- (19) A. POTIER, C. R. Acad. Sciences (1955), 240, 1080.
- (20) Mc CULLOUGH, J. P. M. L. FINKE, J. F. MESSERLY, S. S. TODD, T. G. KINCHENLOE and G. WADDINGTON, J. Phys. Chem. (1957) 61, 1105.
- (21) G. D. CLIVER, M. EATON and H. M. HUFFMAN, J. Am. Chem. Soc. (1948), 70, 1502.
- (22) D. R. STULL, J. Am. Chem. Soc. (1937), 59, 2726.

TABLE DES MATIERES.

	<u>Page :</u>
INTRODUCTION.	1
CHAPITRE I. - Techniques expérimentales	3
I - Techniques cryoscopiques	4
I - 1. - Technique de Skau	4
I. 1.1. - Analyse des courbes de fusion	4
I. 1.2. - Appareillage utilisé	5
I. - 2. - Technique de Rossini	7
II - Techniques calorimétriques	9
II - 1. - Principe	9
II - 1.1. - Mesure des chaleurs spécifiques...	9
II - 1.2. - Mesure des chaleurs de dissolution	10
II - 2. - Appareillage	10
II - 2.1. - Description du calorimètre	10
II - 2.2. - Mesure des températures	11
II - 2.3. - Mesure de l'énergie électrique	12
CHAPITRE II. - Détermination de la température de fusion de l'acide phosphoreux	15
I - Préparation de l'acide phosphoreux	16
II - Détermination de la pureté de l'acide obtenu	17
II - 1. - Technique utilisée	17
II - 2. - Détermination de la pureté de l'acide obtenu	18
II - 3. - Résultats expérimentaux	18

	<u>Page :</u>
III - Purification de l'acide phosphoreux par fusion de zones	19
III - 1. - Description de l'appareil	19
III - 2. - Purification de l'acide phosphoreux	20
III - 3. - Résultats expérimentaux	20
IV - Extrapolation de la température de fusion de l'acide anhydre	22
CHAPITRE III - Etude du diagramme de cristallisation $H_2C-H_3PO_3$	25
I - Techniques utilisées. Préparation des solutions	26
I.- 1. - Emploi de la technique de Skau	26
I - 2. - Emploi de la technique de Rossini	27
II - Résultats expérimentaux. Tracé du diagramme	29
CHAPITRE IV - Applications du diagramme $H_2C-H_3PO_3$	33
Calcul de la chaleur de fusion de l'acide phosphoreux .	
Calcul des chaleurs de mélange .	
I - Rappel de quelques notions de thermodynamique	34
I - 1. - Conventions utilisées	34
I - 2. - Equations thermodynamiques de base	35
II - Calcul de la chaleur de fusion de l'acide phosphoreux	36
II - 1. - Principe du calcul	36
II - 2. - Application au calcul de la chaleur de fusion de l'acide phosphoreux	38
III - Calcul des chaleurs de mélange	40
III - 1. - Principe du calcul	40
III - 2. - Résultats	42
III - 3. - Conclusions	45

	<u>Page :</u>
CHAPITRE V - Vérifications expérimentales	47
Mesure de la chaleur de fusion de H_3PO_3	
Mesure des chaleurs de mélange	
I - Mesure de la chaleur de fusion de l'acide phosphoreux	48
I - 1. - Principe de la mesure	48
I - 2. - Résultats expérimentaux	49
I - 3. - Comparaison des résultats	49
II - Mesure des chaleurs de mélange	50
II - 1. - Essai du calorimètre	50
II - 1.1. - Détermination de la valeur en eau...	50
II - 1.2. - Mesure de chaleurs spécifiques	50
II - 2. - Résultats expérimentaux	51
II - 3. - Comparaison des résultats	53
CONCLUSIONS GENERALES	55
BIBLIOGRAPHIE	57
TABLE DES MATIERES	59

Vu :

Les Membres du Jury ,

R. A. PÂRIS

J. C. MERLIN

R. BERGEON

Vu et approuvé :

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

J. BRACONNIER.

Vu et accordé le permis d'imprimer :

LYON, le 20 Janvier 1965.

Le Recteur

Président du Conseil de l'Université ,

P. LOUIS.

